УДК 661.878

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ ПОРОШКА ТВЕРДОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ

Т.И. Гузеева, А.С. Левшанов, Ф.В. Макаров, В.А. Красильников

Томский политехнический университет
E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Представлены результаты экспериментов по фторированию твердых сплавов на основе карбида вольфрама элементным фтором. Определены кинетические закономерности процесса в диапазоне температур 300...450 °С для WC(Co) и 250...450 °С для Co, рассчитаны значения кажущейся энергии активации, установлены лимитирующие стадии фторирования для твердого сплава ВК-6 и порошка кобальта, выведены кинетические уравнения.

Введение

Преимущества метода переработки отходов тугоплавких металлов с использованием элементного фтора были рассмотрены в работах [1, 2]. При создании технологии переработки отходов твердых сплавов на основе карбида вольфрама фторированием элементным фтором необходимо определить основные параметры процесса: температуру, разбавление реагирующих газов, поверхность твердой фазы, условия перемешивания. Эти факторы технологического процесса взаимосвязаны и обусловливают друг друга. В зависимости от механизма процесса определяются оптимальные технологические режимы процесса и принципы конструирования основных аппаратов. Ответы на эти вопросы можно получить на основании термодинамического расчета и анализа систем, исследования кинетики и механизма процесса.

Термодинамическим анализом системы WC(Co) – F установлено, что в равновесной реакционной смеси в диапазоне реальных технологических температур 400...600 °С возможно присутствие фтроуглеродов, гекса- и пентафторида вольфрама, атомарного фтора и т.д. [3]. Процессы фторирования металлов протекают с большим тепловым эффектом, и реальная температура в слое продукта может достигать нескольких тысяч градусов.

Данная работа посвящена определению кинетических закономерностей процесса фторирования.

Результаты кинетических исследований фторирования твердых сплавов на основе карбида вольфрама элементным фтором и их обсуждение

Для исследования кинетики фторирования порошков твердых сплавов были использованы следующие материалы и реактивы:

1) твердый сплав ВК-6 ГОСТ 3882–74 с содержанием основных компонентов, мас. %: WC – 94; Co – 6;
2) кобальт металлический – порошок марки ПК-1 ГОСТ 9721–79 с размером частиц <40 мкм;
3) фтор элементный технический – газ, полученный в анодном пространстве низкотемпературного электролизера для производства фтора, содержащий до 92...95,0 % фтора, 2...5 % фтороводорода, а остальное – примеси азота, фторидов азота, кислорода, фторуглеродов; фтор технический разбавляли аргоном до концентрации 12,2 об. %;
4) аргон квалификации «хч» ГОСТ 10157-79.

Для проведения экспериментов использовалась установка с непрерывной регистрацией изменения массы навески, схема которой приведена на рис. 1.

Реактор фторирования – 1 представляет собой вертикальную никелевую трубу диаметром 40 мм и длиной 300 мм с электрообогревом. В крышку реактора впаяна медная трубка – 2, внутри которой находится измерительный элемент – отожженная вольфрамовая пружина – 3, одним концом закрепленная на заглушке, другим – соединенная с ферромагнитным сердечником – 4, нижнему концу которого на подвесе из алюмелевой проволоки прикрепляется чашечка из никелевой фольги – 5. Фиксирование массы производится при помощи прибора ДСР 1-03 – 7 и индукционной катушки – 6, надетой на медную трубку. Предварительный подогрев реакционной газовой смеси осуществляется в подогревателе – 17, представляющем собой никелевую трубу, заполненную медной стружкой, и змеевиковом теплообменнике – 10, расположенном на наружной поверхности реактора и имеющего ту же температуру. Использование данного метода подвода реакционной газовой смеси позволило свести до минимума температурный градиент навеска – реакционная газовая смесь. Расход газов аргона и фтора измеряется ротаметром – 14 и манометром ОМ-6 – 16, а температура в реакторе, поглотительной колонке и нагревателе газа – термопарами марки «хромель-алюмель» – 8 и шестиканальным прибором КСП-2 – 10. Для улавливания продуктов фторирования к реактору последовательно присоединены два охлаждаемых конденсатора – 19. Прошедшие узел конденсации газы поступают в колонку улавливания – 20, представляющую собой никелевую трубу, заполненную мраморной крошкой. После очистки от избыточного фтора в колонке газы сбрасываются в вентиляцию.

Калибровку измерительного элемента – вольфрамовой пружины в соответствии со шкалой прибора ДСР 1-03 проводили по аналитическим разновесам.

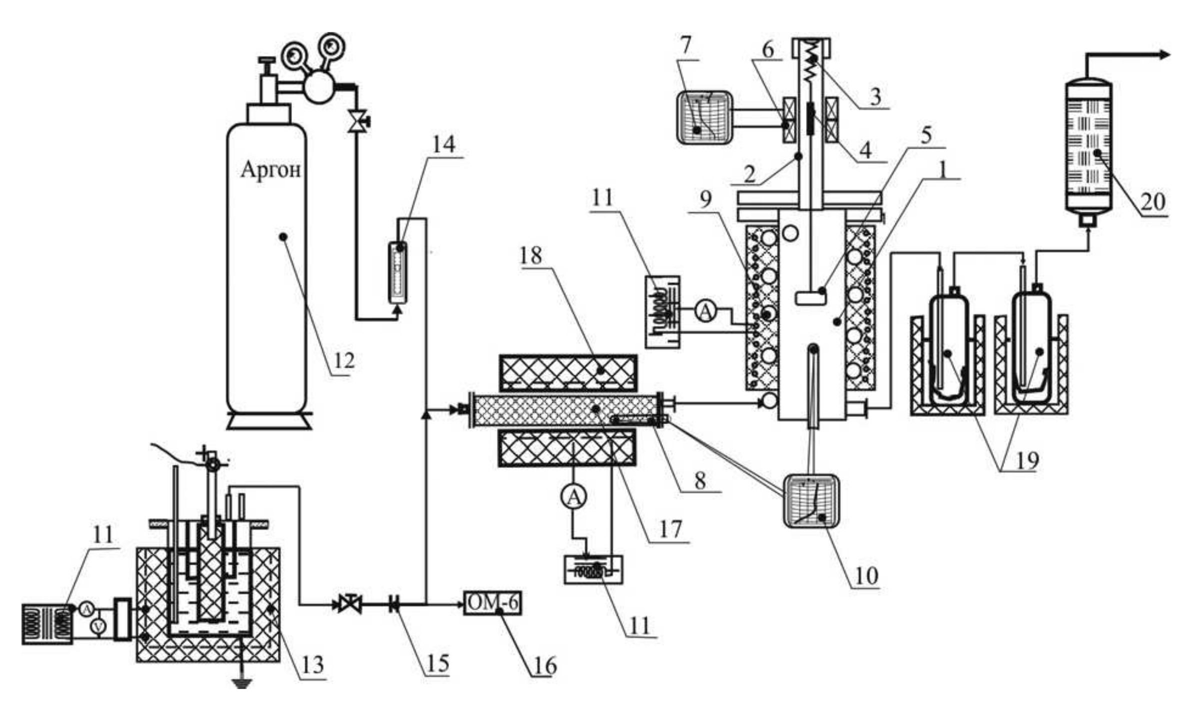


Рис. 1. *Схема лабораторной установки фторирования отходов тугоплавких металлов фторированием элементным фтором*

Навеску порошка WC(Co) в количестве 300 мг в чашечке из никелевой фольги помещали в реактор, нагретый до заданной температуры, продували реактор аргоном, устанавливали нужное соотношение между фтором и аргоном и подготовленную таким образом смесь газов подавали в реактор фторирования. Одновременно на приборе ДСР1-03 включали лентопротяжку. По окончании процесса фторирования, которое определяли по установлению постоянной массы, прекращали подачу фтора и продували реактор аргоном. Твердый остаток после фторирования отходов твердых сплавов на основе карбида вольфрама, представляющий смесь фторидов кобальта, взвешивали на аналитических весах и анализировали рентгенофазовым методом.

Результаты кинетических исследований по фторированию порошка WC(Co) элементным фтором в интервале температур 300...450 °С и математической обработки приведены на рис. 2, 3.

При исследовании фторирования порошка твердых сплавов типа ВК-6 с содержанием кобальта 6 % была установлена аномальная зависимость скорости процесса от температуры. Для исключения методической ошибки экспериментов при каждой температуре было проведено по 5 опытов. Среднее отклонение экспериментальных данных составило 3...5 %.

Хорошая воспроизводимость экспериментов указывает на то, что полученная зависимость скорости фторирования WC(Co) фтором от температуры достоверна и требует объяснения, исходя из нетрадиционного механизма процесса фторирования.

Обычно с ростом температуры скорость фторирования увеличивается. В данном случае наблюдалась обратная зависимость: в температурном интервале 300...370 °С (рис. 2, кривые 1–3) скорость фторирования порошка твердого сплава уменьшалась с ростом температуры. В диапазоне 400...450 °С (рис. 2, кривые 4–6) скорость процесса возрастала с увеличением температуры, однако, скорости фторирования в данном температурном интервале были ниже, чем при 300...370 °С.

Вероятно, в интервале температур 300...370 °С заметное влияние на скорость процесса фторирования оказывает образующийся нестехиометрический фторид кобальта $CoF_{(2+x)}$, который является известным фторирующим агентом, катализатором фторирования и генератором атомарного фтора [4]. Это предположение подтверждается и результатами термодинамического анализа системы W – C – Co – F [3].

Подобное явление было отмечено при высокотемпературном хлорировании пылевидных отходов карбида вольфрама с примесями железа, меди и кобальта. Скорость хлорирования карбида вольфрама возрастала за счет каталитического влияния хлоридов железа и меди ($FeCl_3$ и $CuCl_3$) [5].

Математическую обработку кинетических кривых проводили по уравнению гетерогенной кинетики для системы «газ – твердое» Проута-Томпкинса:

$$\ln(\alpha/1-\alpha)=k\tau+c. \quad (1)$$

В координатах этого уравнения кинетические кривые удовлетворительно линеаризуются при значениях α от 0,1 до 0,9, что указывает на формальное соответствие механизма процесса выбранной физической модели. Согласно теории Проута-Томпкинса, развитие реакции протекает по разветвленному механизму, т.е. трещины и пограничные линии, по которым распространяется реакция, не существуют в кристалле, а образуются в процессе реагирования, причем вероятность обрыва цепи разветвления [6],

где возникают зародыши, меняется в ходе реакции пропорционально степени реагирования α.

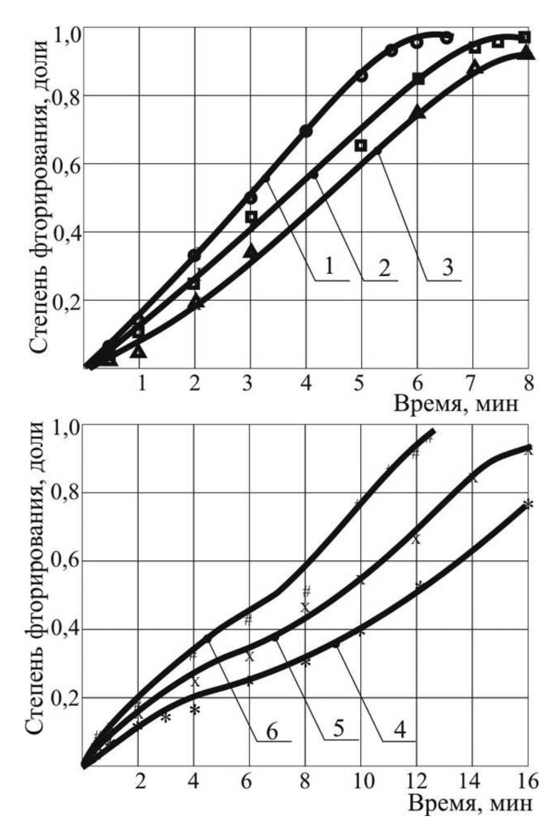


Рис. 2. *Зависимость степени фторирования порошка твердого сплава на основе карбида вольфрама ВК-6 элементным фтором от времени при температуре: 1) 300; 2) 350; 3) 370; 4) 400; 5) 420; 6) 450 °С*

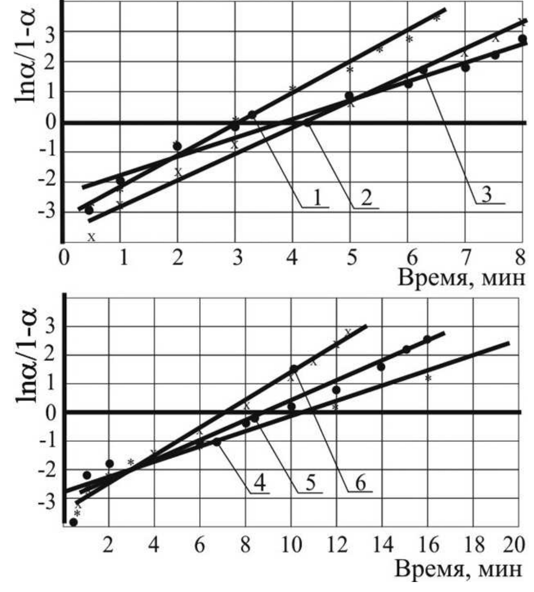


Рис. 3. *Математическая обработка кинетических данных фторирования порошка твердого сплава на основе карбида вольфрама ВК-6 элементным фтором по уравнению Проута-Томпкинса при температуре: 1) 300; 2) 350; 3) 370; 4) 400; 5) 420; 6) 450 °С*

Данное уравнение может быть применено и для описания автокаталитических реакций.

По уравнению Аррениуса графическим методом были определены значения кажущейся энергии активации. Для температурного интервала 300...370 °С энергия активации по абсолютной величине равна 5,4±0,9 кДж/моль и косвенно указывает, что лимитирующей стадией процесса фторирования порошка WC(Co) в рассматриваемом диапазоне температур является диффузия фтора и летучего гексафторида вольфрама через слой образующихся фторидов кобальта (CoF_2 и CoF_3).

При 400...450 °С скорость процесса увеличивается с ростом температуры, а энергия активации равна 48,2±1,2 кДж/моль. Значение кажущейся энергии активации указывает, что фторирование порошка твердого сплава протекает в переходной области, когда скорость химической реакции соизмерима с диффузионными процессами доставки реагента к поверхности реагирования из объема реактора и диффузии образующихся продуктов в объем реактора.

Кинетические уравнения, описывающие фторирование порошка твердого сплава ВК-6, имеют вид для температурного интервала 300...370 °С:

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = 7{,}63\cdot10^{-1}\exp^{-(\frac{5400\pm900}{RT})}\cdot\tau,$$

и для 400...450 °С:

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = 6{,}25\cdot10^{-1}\exp^{-(\frac{48200\pm1200}{RT})}\cdot\tau.$$

Исследование фторирования порошка кобальта элементным фтором

Для подтверждения предположения о каталитическом влиянии нестехиометрического фторида кобальта на кинетику фторирования WC(Co) была исследована кинетика фторирования порошка кобальта элементным фтором. Результаты экспериментов по кинетике фторирования и математической обработки по уравнению Проута-Томпкинса представлены на рис. 4, 5.

Характер зависимости скорости фторирования порошка кобальта фтором от температуры (рис. 4) идентичен зависимостям, полученным при фторировании порошков твердых сплавов – WC(Co), т.е. в области температур 250...350 °С (рис. 4, кривые 1–3). Степень фторирования при 250 °С существенно выше, чем при 350 °С при одном временном срезе. В интервале температур 370...450 °С (рис. 4, кривые 4–6) степень фторирования при увеличении температуры возрастает, однако время достижения полного фторирования больше, чем в низкотемпературном интервале. Вид кинетических кривых при 250...350 °С указывает на автокаталитический характер процесса. Для реакций фторирования автокаталитический характер процесса типичен [7], но, как правило, выражен не в столь явной степени. Обычно автокаталитический процесс

проявляется в форме S-образной кинетической кривой – за индукционным периодом, происходит быстрое увеличение скорости, а затем, по мере уменьшения массы исходного вещества, наблюдается замедление реакции.

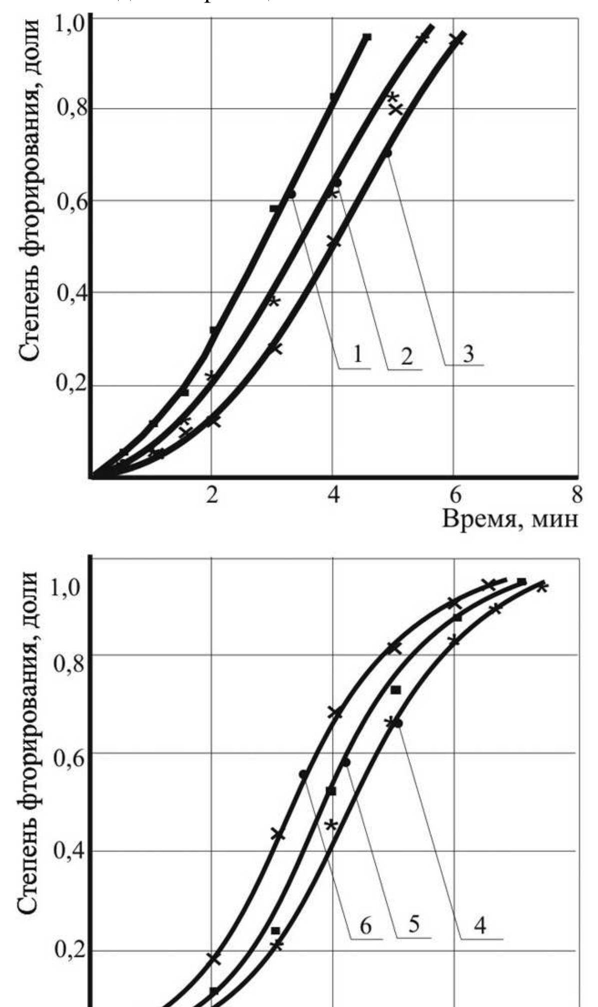


Рис. 4. *Зависимость степени фторирования порошка кобальта от времени и температуры: 1) 250; 2) 300; 3) 350; 4) 370; 5) 400; 6) 450 °С*

Полученные данные подтверждают предположение о возможной генерации атомарного фтора нестехиометрическим фторидом кобальта, образующимся непосредственно в процессе фторирования кобальта элементным фтором. Было установлено, что при температуре 250...370 °С масса продукта значительно превышает массу при 100 % стехиометрическом выходе дифторида кобальта.

Был проведен расчет количества трифторида кобальта в продукте по уравнению:

$$x = 3{,}11\left(\frac{m_{прод}}{m_{исх}} - 1\right),$$

где x – количество атомов фтора в CoF_x; $m_{прод}$ и $m_{исх}$ – масса продукта, полученного при фторировании, и масса исходной навески; коэффициент 3,11=59/19 – отношению атомных масс кобальта и фтора.

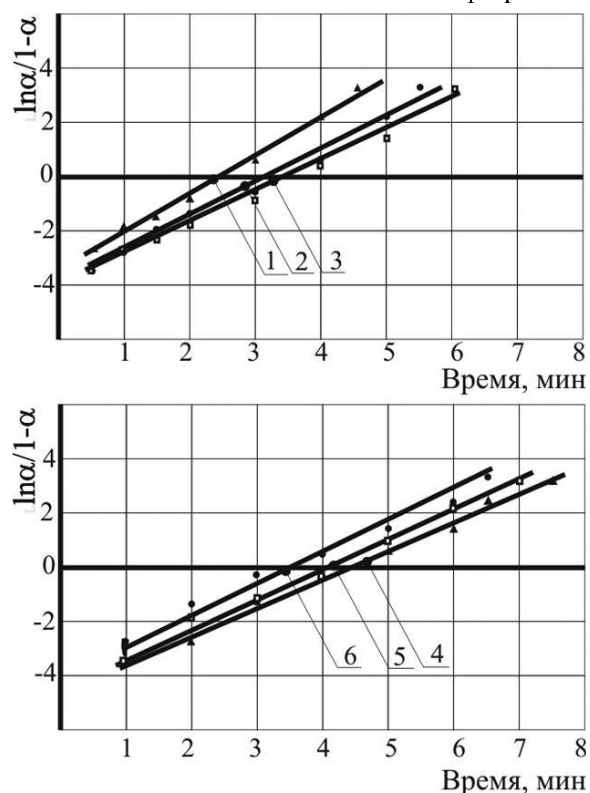


Рис. 5. *Математическая обработка кинетических данных фторирования порошка кобальта элементным фтором по уравнению Проута-Томпкинса при температуре: 1) 250; 2) 300; 3) 350; 4) 370; 5) 400; 6) 450 °С*

На основании экспериментальных данных и стехиометрических расчетов установлено, что количество атомов фтора в молекуле фторида кобальта уменьшается с ростом температуры. На рис. 6 представлена зависимость содержания трифторида кобальта в продукте фторирования от температуры.

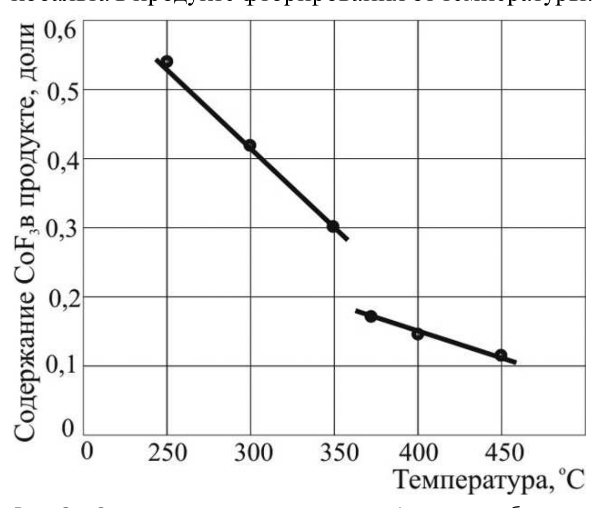


Рис. 6. *Зависимость содержания трифторида кобальта в продукте фторирования от температуры*

При 250...350 °С доля трифторида кобальта составляет 0,56...0,3, а при 400...450 °С – не более 0,12.

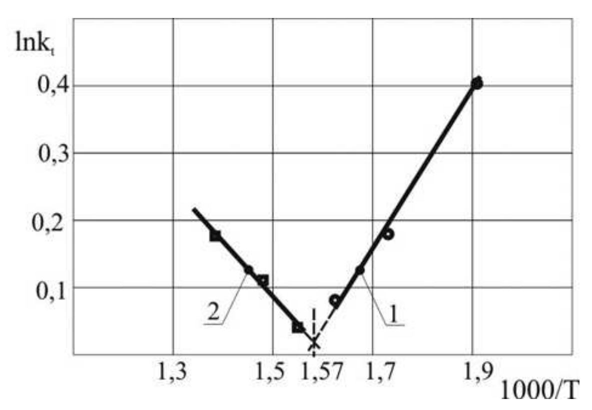


Рис. 7. *Зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры*

Значение кажущейся энергии активации по абсолютной величине, определенное из графика lnk_t–1000/T, для 250...350 °C равно 17,3±0,9 кДж/моль, а при 400...450 °C составляет 31,3±0,9 кДж/моль. Величина кажущейся энергии активации указывает, что лимитирующей стадией процесса фторирования кобальта является диффузия фтора к поверхности кобальта через слой образующихся фторидов кобальта (CoF_2 и CoF_3).

Как видно из графика зависимости lnk_t–1000/T (рис. 7), с ростом температуры происходит смена механизма фторирования. Вероятно, при 300...370 °C на скорость процесса фторирования заметное влияние оказывает образующийся трифторид кобальта [7].

Интерполируя температурные зависимости lnk_t–1000/T (рис. 7), определили вероятную температуру изменения механизма фторирования, которая составляет 364 °C и предельную концентрацию трифторида кобальта ($CoF_{2,12}$) в смеси продуктов реакции, при которой он не оказывает заметного влияния на скорость фторирования.

Зависимость содержания CoF_3 в продукте фторирования от температуры (рис. 7) имеет следующий характер. При 250...350 °C температурная зависимость выражена более ярко. Эти данные хорошо коррелируют с результатами термодинамического анализа системы WC(Co) – F [3].

Кинетические уравнения, описывающие фторирование порошка металлического кобальта для двух диапазонов температур, имеют вид для 250...350 °C

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = 0,644\exp^{-\left(\frac{17300\pm900}{RT}\right)}\cdot\tau,$$

для 370...450 °C

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = 1,15\exp^{-\left(\frac{31300\pm900}{RT}\right)}\cdot\tau.$$

Для подтверждения результатов гравиметрических исследований продуктов фторирования кобальта фтором проведен рентгенофазовый анализ продуктов фторирования, полученных в интервале температур 250...450 °C. Анализ проводили путем сравнения штрих-диаграмм, построенных по данным рентгенограмм полученных веществ. Сравнение штрих-диаграмм показало, что в продуктах фторирования металлического кобальта содержится значительное количество CoF_3. Уменьшение интенсивности линий CoF_3 с увеличением температуры указывает на то, что при температуре выше 370 °C фаза CoF_3 выражена слабо.

Заключение

В результате исследования фторирования твердых сплавов на основе карбида вольфрама элементным фтором установлен аномальный характер температурной зависимости скорости реакции фторирования и получены косвенные доказательства каталитического влияния трифторида кобальта на процесс. Экспериментальные данные хорошо коррелируют с термодинамическими расчетами. В качестве оптимальных температур проведения процесса рекомендуется интервал 250...350 °C. При конструировании аппаратуры для переработки отходов твердых сплавов следует учитывать преимущественно диффузионный характер процесса и проектировать аппараты, обеспечивающие улучшенный контакт между твердой и газообразной фазой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
2. Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А. Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. – М.: Наука, 1981. – 261 с.
3. Гузеева Т.И., Левшанов А.С., Макаров Ф.В., Красильников В.А., Сосновский С.А. Термодинамика фторирования твердых сплавов на основе карбида вольфрама фтором // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 90–92.
4. Легасов В.А. Термокаталитическая генерация атомарного фтора // Вестник АН СССР. – 1976. – № 12. – С. 3–12.
5. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
6. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 125 с.
7. Ягодин Г.А., Раков Э.Г., Хаустов С.В., Гончаров В.И. Реакции каталитического фторирования твердых веществ // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 249. – № 4. – С. 915–929.